



Ministero delle Attività Produttive

Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività
Ufficio Italiano Brevetti e Marchi
Ufficio G2

Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per: **Invenzione**

N. MI 2000A 002625

*Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati
risultano dall'accluso processo verbale di deposito.*

Roma, li **6 AGO. 2001**

IL DIRIGENTE

Ing. Giorgio ROMANI

Giorgio Romani

I, ROSARIA CALDERARO
domiciled c/o SAMA PATENTS - Via G.B. Morgagni 2 - MILANO,
Italy, do hereby solemnly and sincerely declare:

1. THAT, I am thoroughly familiar with both the English and Italian languages, and
2. THAT the attached translation is a true translation into the English language of the certified copy of documents filed in the Italian Patent Office on December 5, 2000 (No. MI 2000A 002625)

in the name of AUSIMONT S.p.A.

I further declare that all statements made herein of my knowledge are true, and that all statements made on information and belief are believed to be true and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment or both under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the U.S. patent application or any patent issued therefrom.

.....*Calderaro*.....

Ministry of the Productive Activities
General Direction for the Productive Development
and the Competitiveness

Patents and Trademarks Italian Office
Office G2

Authentication of a copy of documents referring to the
application for a patent of the industrial invention No.
MI 2000A 002625

It is hereby declared that the attached
document is the true copy of the original
document filed together with the above
mentioned application for a patent, the
data of which result from the enclosed
filing minutes.

Rome, AUG. 6, 2001

Signed for the Director
of the Department

Eng. Giorgio ROMANI

S E A L

TO THE MINISTRY OF INDUSTRY, COMMERCE AND HANDICRAFT
CENTRAL PATENT OFFICE - ROME
APPLICATION FOR INDUSTRIAL PATENT

AF 2338/031

A. APPLICANT (I)

1) Surname, name/company, type AUSIMONT S.p.A. applicant's code ☐ residence code ☐
town, (prov.)/country MILANO identification code 0000000297390159
2) Surname, name/company, type
town, (prov.)/country identification code

B. REPRESENTATIVE:

Surname name SAMA DANIELE representative's code ☐ prof.ref.no. ☐
Name of patent agency SAMA PATENTS tax code no. 0000010441370151
Address Via G.B. Morgagni no. 2 town MILANO post code 20129 (prov.) MI

C. ELECTIVE DOMICILE:

name
Address no. town post code (prov.)

D. TITLE:

proposed class (sect./cl/subcl.):
"METHOD FOR REMOVING WATER FROM SURFACES"

E. DESIGNATED INVENTORS:

Surname, name
1) VISCA MARIO
2) FONTANA SIMONETTA
Surname, name
3)
4)

F. PRIORITY:

priority code ☐
country type number date
1)
2)

G. AUTHORIZED CULTURE CENTRE FOR MICROBIOLOGICAL PROCESSES name:

H. SPECIAL NOTES:

DOCUMENTATION ATTACHED:

1) 2 RES/YES no 26 description with abstract and claims
2) RES/YES no drawing figures
3) 1 RES/YES/NO power of attorney/reference to general power MI97A 001767
4) 1 RES/YES/NO designation of inventor
5) RES/YES/NO no documents of ownership with Italian translations
6) RES/YES/NO authorisation
7) RES/YES/NO complete name of applicant
8) receipt for payment of Lire 565.000= date

Certified copy of this document required? YES/NO YES

COMPILED ON 05/12/2000 THE APPLICANT (S) p. AUSIMONT S.p.A.
CONTINUATION YES/NO NO SAMA PATENTS (DANIELE SAMA)

C.C.1.A.A. MILANO
PROVINCIAL DEPT. IND. COMM. HANDICRAFT OF MILANO code 15
STATEMENT OF FILING: APPLICATION NO MI2000A 002625 Reg. A
Nineteen hundred and 2000 day FIVE of the month of DECEMBER
The above mentioned applicant(s) has(have) presented to me, the undersigned, this application consisting of 00 additional pages for the
granting of the above mentioned patent.

I. NOTES OF THE DELEGATE

THE DELEGATE

Official
stamp

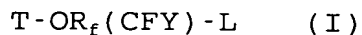
THE REGISTRAR
M. CORTONESI

METHOD FOR REMOVING WATER FROM SURFACES

ABSTRACT

Method for removing water from surfaces of various materials, comprising the steps of covering said surface with a composition having specific weight higher than that of water and subsequently removing water from the composition by skimming, wherein a composition essentially consisting of the following components is used:

- a fluorinated non ionic additive component A) of formula:



- a (per)fluoropolyether component B),

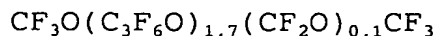
wherein the ratio by weight (K) between the (per)fluorinated part and the hydrogenated L part of the additive is in the range 1.50-4.00 and the ratio K^I between the number average molecular weight of the fluoropolyether part $T-OR_f-$ of the additive and the number average molecular weight of the component B) is higher than 1.60.

Description of the industrial invention in the name of:
AUSIMONT S.p.A., of Italian nationality, with head office in
Milano, piazzetta Maurilio Bossi, 3.

* * * * *

The present invention relates to a method for the substantially complete removal of water from surfaces of various articles. The problem of the water removal from manufactured articles is particularly felt in the field of electronics, fine mechanics and finishing of precious metals.

From patent application EP 826,714 in the name of the Applicant compositions are known formed by a (per)fluoropolyether having number average molecular weight in the range 300-1,500 and by a fluorinated non ionic additive which can have both end groups of oxyethylene type or one end group of oxyethylene type and the other of fluorinated or perfluorinated type; in the additive structure the ratio by weight (K) between (per)fluorinated part and hydrogenated part being in the range 1.50-3.50. In the examples an additive is used having a perfluorinated end group and as perfluoropolyether solvent a compound of formula:



having molecular weight of about 450. The results obtained in the Examples are extremely good and effective in the removal of water from surfaces of various articles. However the

additives having perfluorinated end groups are obtained by a particularly expensive process.

The need was felt to have available additives having a fluorinated end group able to give the same removal efficiency of additive with perfluorinated end group. In fact the additives having fluorinated end groups can be produced with an industrial process having higher yields and therefore more advantageous from an economic point of view. The Applicant has verified that repeating the Examples of said patent application with additives having a fluorinated instead of a perfluorinated end group, the water is removed from the substratum in a less effective extent than using the same additive having the perfluorinated end group. See the comparative Examples.

There was therefore the need to find compositions, containing a perfluoropolyether solvent and an additive with a fluorinated end group, to make possible the water removal from the substratum in a likewise effective way than using the additive with the perfluorinated end group.

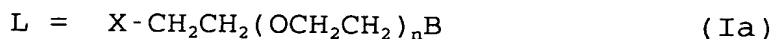
An object of the present invention is a method for removing water from surfaces of various articles, comprising the steps of covering said surface with a composition having a specific weight higher than that of the water and subsequently removing water from the composition by skimming, wherein a

composition consisting essentially of the following components is used:

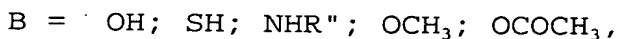
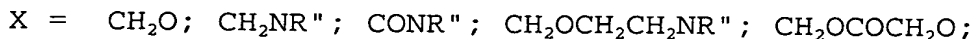
- A) a non ionic additive having a fluoropolyether structure with a fluorinated T end group containing one chlorine atom, having the following formula:



wherein



wherein:



with $R'' = H; C_{1-3} \text{ alkyl},$

T is a fluorinated radical selected from $ClCF_2CF(CF_3)-$, CF_3CFCF_2- , $ClCF_2CF_2-$, $ClCF_2-$,

$Y = CF_3 \text{ or } F,$

the radical R_f being of (per)fluoropolyether type;

being in said additive of formula (I):

- the number average molecular weight of the fluoropolyether part $T-OR_f-$ in the range 400-2,000,
- the ratio by weight (K) between the fluorinated part and the hydrogenated L part of the additive is in the range 1.50-4.00; the n parameter in formula (Ia) being such as to meet said ratio;

- B) a perfluoropolyether having number average molecular wei-

ght in the range 300-900,
the ratio K^I between the number average molecular weight of the fluoropolyether part $T-OR_f$ - of the additive and the number average molecular weight of component B) being higher than 1.60.

The number average molecular weight of the fluoroether part $T-OR_f$ - of the compounds of formula (I) component A) is preferably in the range 500-1,200, still more preferably in the range 600-1,000.

The perfluoropolyether component B) has number average molecular weight preferably in the range 300-650.

The radical R_f of (per)fluoropolyether type preferably comprises repeating units statistically distributed along the polymer chain selected from: (CF_2CF_2O) , $(CFYO)$ wherein Y is equal to F or CF_3 , (C_3F_6O) ; $(CF_2(CF_2)_zO)$ wherein z is an integer equal to 2 or 3; $(CF_2CF(OR_f)O)$, $(CF(OR_f)O)$ wherein R_f is equal to $-CF_3$, $-C_2F_5$, $-C_3F_7$; $CR_4R_5CF_2CF_2O$ wherein R_4 and R_5 are equal to or different from each other and selected between Cl or perfluoroalkyl, for example having 1-4 C atoms.

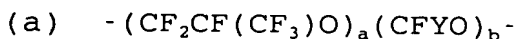
If the ratio K^I is lower than or equal to 1.60 (see the comparative Examples) the composition containing the additive does not result effective in the substantially complete removal of water. This was not inferable from EP 826,714; in fact in the Examples of this patent application the ratio K^I

calculated between the molecular weight of the fluorinated part of the used additive and the molecular weight of component B) is 1,46 and therefore lower than the limit that the Applicant has now found for the use according to the method of the present invention of the additives component A) having a fluorinated end group containing one chlorine atom.

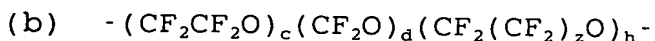
To obtain a composition to be used in the method according to the present invention it is further necessary that the ratio K between the fluorinated part and the hydrogenated part of the additive satisfy the above fixed limits. When said ratio is lower than 1.50, the additive tends to be hydrosoluble and therefore extracted from the aqueous phase.

When the ratio K is on the contrary higher than 4.00 the additive is not effective in the substantial removal of water from the substratum.

The following (per)fluoropolyether R_f which comprise the following repeating units can in particular be mentioned as the preferred ones:

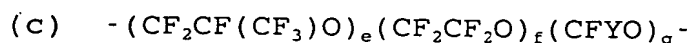


wherein Y is F or CF_3 ; a and b are integers such that the molecular weight is in the above mentioned range; a/b is in the range 10-100;

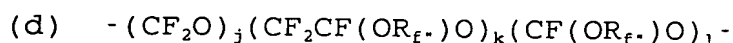


wherein c, d and h are integers such that the molecular

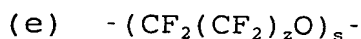
weight is within the above mentioned range; c/d is in the range 0.1-10; $h/(c+d)$ is in the range 0-0.05, z has the above mentioned value, h can be equal to 0;



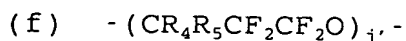
wherein Y is F or CF_3 ; e, f, g are integers such that the molecular weight is within the above indicated range; $e/(f+g)$ is in the range 0.1-10, f/g is in the range 2-10;



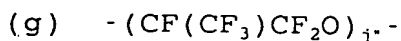
wherein: R_{f-} is $-CF_3$, $-C_2F_5$, $-C_3F_7$; j, k, l are integers such that the molecular weight is within the above mentioned range; $k+l$ and $j+k+l$ are at least equal to 2, $k/(j+l)$ is in the range 0.01-1,000, $1/j$ is in the range 0.01 and 100;



wherein s is an integer such as to give the above indicated molecular weight, z has the already defined meaning;



wherein R_4 and R_5 are equal to or different from each other and selected from H , Cl or perfluoroalkyl, for example having 1-4 C atoms, j' being an integer such that the molecular weight is the above mentioned one;



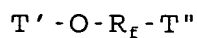
j being an integer such to give the above indicated

molecular weight.

These structures comprising the mentioned repeating units and the methods for their preparation are described in patents GB 1,104,482, USP 3,242,218, USP 3,665,041, USP 3,715,378, USP 3,665,041, EP 148,482, USP 4,523,039, USP 5,144,092, and for the functional derivatives see USP 3,810,874. All these patents are herein incorporated by reference.

The value K^I is preferably higher than 2.00 and still more preferably in the range 2.00-3.00.

The perfluoropolyether component B) preferably has the following structure:

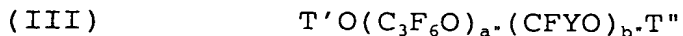


wherein:

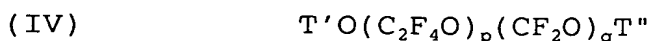
R_f has the above indicated meaning;

T' and T'' , equal or different, are selected from $-CF_3$, $-C_2F_5$, $-C_3F_7$.

Particularly preferred structures are the following:



wherein $Y = F$ or CF_3 , a and b are integers such that the molecular weight is within the indicated range with a/b in the range 1-40; T' and T'' are as above defined.



wherein p and q are integers such that the molecular weight is within the indicated range with p/q in the

range 0.6-1.2; T' and T" are as above defined.



wherein s' is an integer such that the molecular weight is within the indicated range; T' and T" are as above defined.

The extreme effectiveness of the compositions of the invention containing the perfluoropolyether component B) and the fluorinated non ionic additive component A) allows to use reduced amounts of additive, generally lower than or equal to 0.1% by weight, preferably lower than 0.05% with respect to the total weight of the composition.

The additives A) of the present invention and the compositions containing the additives A) and the component B) are new products and allow to obtain the above described results when they are used in the removal of water from the substratum. They allow to obtain the unexpected result to have a complete or substantially complete removal of water from the substratum. The compositions of the invention are easily removable from the substratum without leaving any residue using the conventional methods used for substrata (semiconductors).

To prepare the monofunctional additives having a COF end group the above mentioned patents can be used, for example starting from a monofunctional (per)fluoropolyether, i.e. having -COF end groups, following the disclosure of USP

3,810,874, herein incorporated by reference.

For example for preparing additives wherein $X = CH_2O$ and $B = OH$ one starts from the product having a $-COF$ end group. The $-COF$ group is reduced by metal hydrides to give the alcoholic derivative $-CH_2OH$, which by treatment with one mole of ethylene oxide gives the monoaddition product $-CH_2O-CH_2CH_2OH$. The corresponding tosyl derivative is prepared by reaction with the paratoluensulphonic acid chloride. The tosyl derivative is reacted with a large excess of a polyethyleneglycol in the presence of potassium terbutylate. When X takes the other above mentioned values, the disclosure of the above mentioned USP 3,810,874 is followed.

The following Examples have an illustrative and not limitative purpose of the scope of the present invention.

Experimental part

The used perfluoropolyether solvents B) are commercially available and are different by the number average molecular weight, and consequently they have different boiling point and viscosity.

The water removal has been determined according to the following method:

a distilled water drop (about 0.1 ml) is deposited on a flat surface of a glass crystallizer having a base area of about 10 cm². Then some ml of the tested solution containing

0.03% by weight of additives are added along the walls until covering the drop and after 30" how the removal of water from the flat crystallizer surface has taken place, is observed.

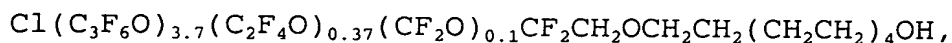
The attributed points correspond to the following cases:

- 1 Complete removal
- 2 Drop residue <10%
- 3 Drop residue >10%
- 4 No removal

The 1 and 2 values are considered acceptable (substantially complete removal).

EXAMPLE 1

Synthesis of an additive of formula



preparation of the formulation and respective evaluation by the above described test.

In a jacketed more necked reactor, equipped with thermocouple, mechanical stirrer and condenser, containing 160 g of aqueous NaOH solution at 50% and 95 g (0.5 moles) of paratoluensulphonic acid chloride dissolved in 400 ml of CH_2Cl_2 , 370 g of $\text{Cl}(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_{3.7}(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_{0.37}(\text{CF}_2\text{O})_{0.1}\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (0.45 moles) are dropped. It is left at room temperature for eight hours under strong stirring and after having added 1 l of water it is left under stirring for further 4 hours.

It is neutralized with hydrochloric acid and the organic

phase is separated. After distillation of the solvent 405 g of a limpid liquid corresponding to the tosyl derivative are obtained. The compound is characterized by IR, ^{19}F NMR and H NMR.

In a jacketed more necked reactor, equipped with thermocouple, mechanical stirrer and condenser, containing 18 g (0.16 moles) of potassium terbutylate and 194 g (1 mole) of tetraethylenglycol, 145 g (0.15 moles) of the above prepared tosyl derivative are dropped at the temperature of 60°C in 4 hours. Then it is acidified with diluted hydrochloric acid and the organic phase is separated. A second washing is carried out with 200 ml of hydrochloric acid at 5% and the organic phase brought to dryness results to be formed by 131 g of $\text{Cl}(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_{3.7}(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_{0.37}(\text{CF}_2\text{O})_{0.1}\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_4\text{OH}$

The compound is characterized by IR, ^{19}F NMR and H NMR.

The calculated value K is 3.

Preparation of the formulation

A composition is prepared wherein as component B there is the compound $\text{CF}_3\text{O}(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_1(\text{CF}_2\text{O})_{0.1}\text{CF}_3$ having boiling point $55^\circ\text{-}60^\circ\text{C}$ containing 300 ppm of the above prepared additive.

The calculated value K^I is 2.3.

The composition is tested according to the above described method and the attributed point is 1 (total removal of water).

EXAMPLE 2

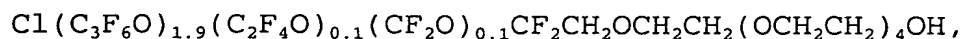
Preparation of a composition as in Example 1 but with the component B) having an higher molecular weight, and evaluation by the above described test.

A composition is prepared formed by $\text{CF}_3\text{O}(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_{1.7}(\text{CF}_2\text{O})_{0.1}\text{CF}_3$ having boiling point $90^\circ\text{-}92^\circ\text{C}$ containing 300 ppm of the additive synthetized in Example 1. The value K^I is 1.7.

The composition is tested according to the above described general method. The attributed point is in this case 2.

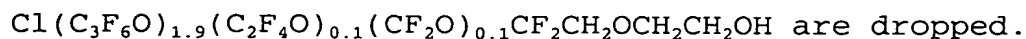
EXAMPLE 3 (comparative)

Synthesis of the additive of formula



preparation of the formulation as in Example 1 and respective evaluation with the above described test

In a jacketed more necked reactor, equipped with thermocouple, mechanical stirrer and condenser, containing 160 g of aqueous NaOH solution at 50% and 95 g (0.5 moles) of paratoluensulphonic acid chloride dissolved in 400 ml of CH_2Cl_2 , 221 g (0.45 moles) of the compound

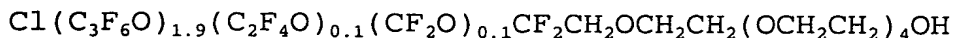


It is left at room temperature for eight hours under strong stirring; 1 litre of water is added and it is left under stirring for further 4 hours.

It is neutralized with hydrochloric acid and the organic phase is separated. After distillation of the solvent 252 g of a limpid liquid corresponding to the tosyl derivative are obtained. The compound is characterized by IR, ^{19}F NMR and H NMR.

In a jacketed more necked reactor, equipped with thermocouple, mechanical stirrer and condenser, containing 18 g (0.16 moles) of potassiumterbutylate and 194 g (1 mole) of tetraethylenglycol, 97 g (0.15 moles) of the above prepared tosyl derivative are dropped at the temperature of 60°C in 4 hours. Then it is acidified with diluted hydrochloric acid and the organic phase is separated.

A second washing is carried out with 200 ml of hydrochloric acid at 5% and the organic phase, after drying, results to be formed of 91 g of the compound



The compound is characterized by IR, ^{19}F NMR and H NMR.

The value of K is 1.66.

A composition is prepared formed by $\text{CF}_3\text{O}(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_1(\text{CF}_2\text{O})_{0.1}\text{CF}_3$ containing 300 ppm of the above prepared additive. The K^i value is 1.27, therefore lower than the limit of 1.60.

The composition is tested according to the above described method. It is observed that water is not removed (point: 4).

EXAMPLE 4 (comparative)

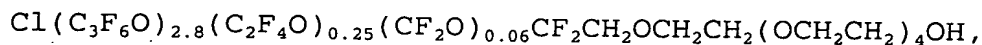
Preparation of a composition containing the additive of Example 3 but with the component B) of Example 2, and evaluation according to the above described method.

A composition is prepared formed by $\text{CF}_3\text{O}(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_{1.7}(\text{CF}_2\text{O})_{0.1}\text{CF}_3$ containing 300 ppm of the additive of Example 3. The value K^I is 0.94.

The composition is unable to remove the water drop. The attributed point is like that of comparative Example 3.

EXAMPLE 5 (comparative)

Synthesis of the additive of formula



preparation of the corresponding composition with component B) perfluoropolyether used in Example 2 and evaluation of the efficacy of the composition with the above described test.

In a jacketed more necked reactor, equipped with thermocouple, mechanical stirrer and condenser, containing 160 g of aqueous NaOH solution at 50% and 95 g (0.5 moles) of paratoluensulphonic acid chloride dissolved in 400 ml of CH_2Cl_2 , 295 g of $\text{Cl}(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_{2.8}(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_{0.25}(\text{CF}_2\text{O})_{0.06}\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (0.45 moles) are dropped. It is left at room temperature for eight hours under strong stirring. 1 litre of water is added and it is left under stirring for further 4 hours.

It is neutralized with hydrochloric acid and the organic phase is separated. After distillation of the solvent 340 g of

tosyl derivative, which appears as a limpid liquid, are obtained, characterized by IR, ^{19}F NMR and H NMR.

In a jacketed more necked reactor, equipped with thermocouple, mechanical stirrer and condenser, containing 18 g (0.16 moles) of potassiumterbutylate and 194 g (1 mole) of tetraethylenglycol, 122 g (0.15 moles) of the above prepared tosyl derivative are dropped at the temperature of 60°C in 4 hours. Then it is acidified with diluted hydrochloric acid and the organic phase is separated. After a second washing with 200 ml of hydrochloric acid at 5% the organic phase is dried and 117 g of

$\text{Cl}(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_{2.8}(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_{0.25}(\text{CF}_2\text{O})_{0.06}\text{CF}_2\text{CH}_2\text{-OCH}_2\text{-CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_4\text{OH}$ are recovered.

The compound is characterized by IR, ^{19}F NMR and H NMR.

The value of K is 2.32.

A composition is prepared formed by $\text{CF}_3\text{O}(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_{1.7}(\text{CF}_2\text{O})_{0.1}\text{CF}_3$ and containing 300 ppm of the additive prepared as above. The value K^{I} is 1.31.

In the test of removal of the water drop the same result is obtained as with the compositions of the previous comparative Examples.

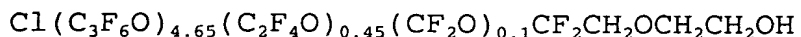
EXAMPLE 6

Synthesis of the additive of formula

$\text{Cl}(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_{4.65}(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_{0.45}(\text{CF}_2\text{O})_{0.1}\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_4\text{OH},$

and preparation of the composition with the component B) of Example 2 and corresponding evaluation with the removal test of the water drop

In a jacketed more necked reactor, equipped with thermocouple, mechanical stirrer and condenser, containing 160 g of aqueous NaOH solution at 50% and 95 g (0.5 moles) of paratoluensulphonic acid chloride dissolved in 400 ml of CH_2Cl_2 , 445 g of the following compound:



corresponding to 0.45 moles are dropped.

It is left at room temperature for eight hours under strong stirring. 1 litre of water is added and it is left under stirring for further 4 hours.

It is neutralized with hydrochloric acid and the organic phase is separated. After distillation of the solvent, 475 g of tosyl derivative, which appears as a limpid liquid, characterized by IR, ^{19}F NMR and H NMR, are obtained.

In a jacketed more necked reactor, equipped with thermocouple, mechanical stirrer and condenser, containing 18 g (0.16 moles) of potassiumterbutylate and 194 g (1 mole) of tetraethylenglycol, 172 g (0.15 moles) of the above prepared tosyl derivative are dropped at 60°C in 4 hours. Then it is acidified with diluted hydrochloric acid and the organic phase is separated. After a second washing with 200 ml of hydrochlo-

ric acid at 5% the organic phase is dried and 166 g of $\text{Cl}(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_{4.65}(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_{0.45}(\text{CF}_2\text{O})_{0.1}\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_4\text{OH}$ are recovered.

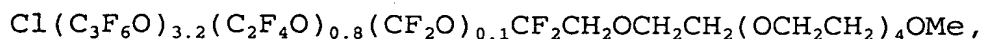
The compound is characterized by IR, ^{19}F NMR and H NMR. The value of K is 3.7.

A composition is prepared formed as component B) by $\text{CF}_3\text{O}(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_{1.7}(\text{CF}_2\text{O})_{0.1}\text{CF}_3$ containing 300 ppm of the above prepared additive. The value K^I is 2.

The composition evaluated by the above described test proves to be able to completely remove the water drop (point:1).

EXAMPLE 7

Synthesis of the additive of formula



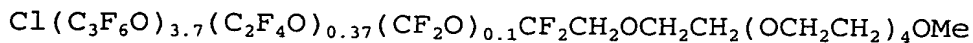
preparation of the composition with the perfluoropolyether component B) of Example 1 and respective evaluation with the removal test of the water drop.

In a jacketed more necked reactor, equipped with thermocouple, mechanical stirrer and condenser, containing 50 g (0.05 moles) of

$\text{Cl}(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_{3.2}(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_{0.8}(\text{CF}_2\text{O})_{0.1}\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_4\text{OH}$, 6.7 g (0.06 moles) of potassium terbutylate are added and it is left under strong stirring until complete reaction of the solid. Then the developed terbutyl alcohol is removed by distillation, 11.4 g

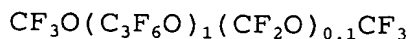
(0.08 moles) of methyl iodide are dropped and it is left under stirring for 3 hours.

350 ml of water are added, the phases are separated and the dried organic phase is formed by 49 g of



The compound is characterized by IR, ^{19}F NMR and ^1H NMR. The K value is 2.8.

A composition is prepared, formed by



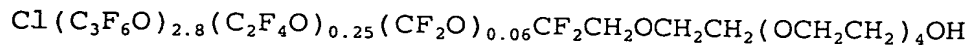
containing 300 ppm of the above prepared additive. The K^I value is 2.3.

The composition evaluated in the above described test proves to be able to completely remove the water drop (point: 1).

EXAMPLE 8

Preparation of a composition containing the additive of the comparative Example 5 with the perfluoropolyether component B) of Example 1, and respective evaluation with the removal test of the water drop.

A composition is prepared wherein component B) is the perfluoropolyether $\text{CF}_3\text{O}(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_1(\text{CF}_2\text{O})_{0.1}\text{CF}_3$, containing 300 ppm of the non ionic fluorinated surfactant:



The value K^I is 1.78.

In the test of the removal of the water drop point 2 is attributed to the composition.

EXAMPLE 9 (comparative)

Example 8 of patent EP 826,714 was repeated wherein the additive has a perfluorinated end group $T = CF_3$, $K^I = 1.12$, $K = 2.2$.

In the test of the removal of the water drop point 1 is attributed to the composition.

From the comparison between the comparative Example 9 and the comparative Examples 3, 4 and 5 wherein an additive having an end group containing one chlorine atom is used, it is noticed that by operating with K^I values lower than the limits of the present invention with the fluorinated end group the complete removal of water from the substratum is obtained, while by operating with an additive having one chlorine atom in the end group, the composition results ineffective in the removal of water from the substratum.

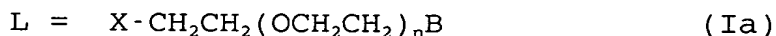
CLAIMS

1. A method for removing water from surfaces of various materials, comprising the steps of covering said surface with a composition having a specific weight higher than that of the water and subsequently removing water from the composition by skimming, wherein a composition essentially consisting of the following components is used:

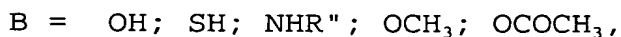
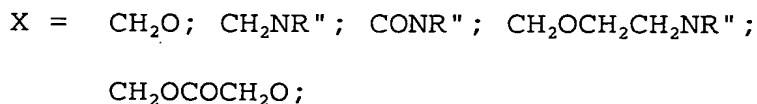
- A) a non ionic additive having a fluoropolyether structure with a fluorinated T end group containing one chlorine atom, having the following formula:



wherein

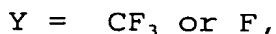
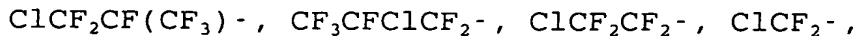


wherein:



with $R'' = H; C_{1-3} \text{ alkyl},$

T is a fluorinated radical selected from



the radical R_f being of (per)fluoropolyether type;

being in said additive of formula (I):

- the number average molecular weight of the

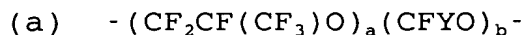
fluoroether part $T-OR_f-$ in the range 400-2,000,

the ratio by weight (K) between the fluorinated part and the hydrogenated L part of the additive is in the range 1.50-4.00; the n parameter in formula (Ia) being such as to meet said ratio;

- B) a perfluoropolyether having number average molecular weight in the range 300-900, the ratio K^I between the number average molecular weight of the fluoro-polyether part $T-OR_f-$ of the additive and the number average molecular weight of component B) being higher than 1.60.
2. A method according to claim 1 wherein the number average molecular weight of the fluoroether part $T-OR_f-$ of the compounds of formula (I) component A) is preferably in the range 500-1,200, still more preferably in the range 600-1,000.
 3. A method according to claims 1-2 wherein the perfluoropolyether component B) has number average molecular weight preferably in the range 300-650.
 4. A method according to claims 1-3 wherein the radical R_f of fluoropolyether type preferably comprises repeating units statistically distributed along the polymer chain

selected from: $(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})$, (CFYO) wherein Y is equal to F or CF_3 , $(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})$; $(\text{CF}_2(\text{CF}_2)_z\text{O})$ wherein z is an integer equal to 2 or 3; $(\text{CF}_2\text{CF}(\text{OR}_f)\text{O})$, $(\text{CF}(\text{OR}_f)\text{O})$ wherein R_f is equal to $-\text{CF}_3$, $-\text{C}_2\text{F}_5$, $-\text{C}_3\text{F}_7$; $\text{CR}_4\text{R}_5\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}$ wherein R_4 and R_5 are equal to or different from each other and selected between Cl or perfluoroalkyl, preferably having 1-4 C atoms.

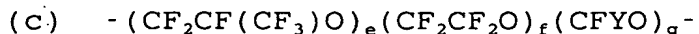
5. A method according to claim 4 wherein the group R_f comprises the following repeating units:



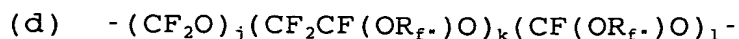
wherein Y is F or CF_3 ; a and b are integers such that the molecular weight is in the above mentioned range; a/b is in the range 10-100;



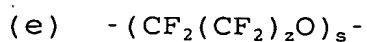
wherein c, d and h are integers such that the molecular weight is within the above mentioned range; c/d is in the range 0.1-10; $h/(c+d)$ is in the range 0-0.05, z has the above mentioned value, h can be equal to 0;



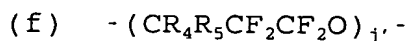
wherein Y is F or CF_3 ; e, f, g are integers such that the molecular weight is within the above indicated range; $e/(f+g)$ is in the range 0.1-10, f/g is in the range 2-10;



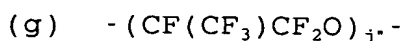
wherein: R_f is $-\text{CF}_3$, $-\text{C}_2\text{F}_5$, $-\text{C}_3\text{F}_7$; j, k, l are integers such that the molecular weight is within the above mentioned range; $k+l$ and $j+k+l$ are at least equal to 2, $k/(j+l)$ is in the range 0.01-1,000, $1/j$ is in the range 0.01-100;



wherein s is an integer such as to give the above indicated molecular weight, z has the already defined meaning;

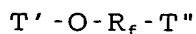


wherein R_4 and R_5 are equal to or different from each other and selected from H, Cl or perfluoroalkyl, having 1-4 C atoms, j' being an integer such that the molecular weight is the above mentioned one;



j'' being an integer such to give the above indicated molecular weight.

6. A method according to claims 1-5 wherein the value K^I is higher than 2.00 and preferably in the range 2.00-3.00.
7. A method according to claims 1-6 wherein the perfluoropolyether component B) preferably has the following structure:



wherein:

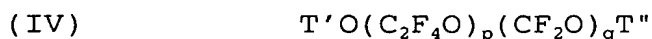
R_f has the above indicated meaning;

T' and T'' , equal to or different, are selected from $-CF_3$, $-C_2F_5$, $-C_3F_7$.

8. A method according to claim 7, wherein the perfluoropolyether component B) has a structure selected from the following:



wherein $Y = F$ or CF_3 , a and b are integers such that the molecular weight is within the indicated range with a/b in the range 1-40; T' and T'' are as above defined.



wherein p and q are integers such that the molecular weight is within the indicated range with p/q in the range 0.6-1.2; T' and T'' are as above defined.



wherein s' is an integer such that the molecular weight is within the indicated range; T' and T'' are as above defined.

9. A method according to claims 1-8, wherein the amount of additive A) in the compositions is lower than or equal to 0.1% by weight, preferably lower than 0.05% with respect to the total weight of the composition.

10. A composition according to claims 1-9.
11. Non ionic additive having a fluoropolyether structure according to claims 1-9.

AF 2338/03.

A. RICHIEDENTE (I) **AUSIMONT S.p.A.**1) Denominazione **MILANO**
Residenza _____

codice _____

0000003297390151

2) Denominazione _____
Residenza _____

codice _____

B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome e nome **SAMA DANIELE**cod. fiscale **0000010441370151**denominazione studio di appartenenza **SAMA PATENTS**via **G.B. MORGAGNI**n. **2**città **MILANO**cap **20129**(prov) **MI**

C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario

via _____

n. _____

città _____

cap _____

(prov) _____

D. TITOLO

classe proposta (sez/cl/sci) _____

gruppo/sottogruppo _____

"METODO PER RIMUOVERE ACQUA DA SUPERFICI"ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO: SI ☐ NO ☒

SE ISTANZA: DATA _____

N° PROTOCOLLO _____

E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome

cognome nome

1) **VISCA MARIO**2) **FONTANA SIMONETTA**

F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione

tipo di priorità

numero di domanda

data di deposito

allegato
S/R

SCIOGLIMENTO RISERVE

Data

N° Protocollo

1) _____

2) _____

G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA COLTURE DI MICRORGANISMI, denominazione

H. ANNOTAZIONI SPECIALI



DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N° es.

26

Doc. 1) ☐ PROV n. pag. _____ riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare) _____

Doc. 2) ☐ PROV n. tav. _____ disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare) _____

Doc. 3) ☐ RIS lettera d'incarico, procura o riferimento procura generale _____

Doc. 4) ☐ RIS designazione inventore _____

Doc. 5) ☐ RIS documenti di priorità con traduzione in italiano _____

Doc. 6) ☐ RIS autorizzazione o atto di cessione _____

Doc. 7) _____

MI97A 001767

SCIOGLIMENTO RISERVE

Data

N° Protocollo

confronta singole priorità

8) attestati di versamento, totale lire

05.12.2000

CINQUECENTOSessantacinquemila=

obbligatorio

COMPILATO IL

FIRMA DEL (I) RICHIEDENTE (I)

p. AUSIMONT S.p.A.

CONTINUA S/NO

NO

SAMA PATENTS (DANIELE SAMA)

S I

DEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA S/NO

UFFICIO PROVINCIALE IND. COMM. ART. DI

MILANO

codice 15

VERBALE DI DEPOSITO

NUMERO DI DOMANDA

MI2000A 002625

Reg. A

L'anno

DUEMILA

il giorno

CINQUE

del mese di

DICEMBRE

Il (I) richiedente (I) sopraindicato (I) ha (hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda, corredata di n. 00 fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto sopraindicato.

I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIO ROGANTE

IL DEPOSITANTE



L'UFFICIO ROGANTE

M. CORTONESI

RACCONTI INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE, DESCRIZIONE E RIVENDICAZIONI

NUMERO DOMANDA

M. 2500 HG 2625

REG.

DATA DI DEPOSITO

05/11/2000 AF 2336/031

NUMERO BREVETTO

DATA DI RILASCIO

1/1/1/

D. TITOLO

"METODO PER RINUOVERE ACQUA DA SUPERFICI"

L. RIASSUNTO

METODO PER RINUOVERE ACQUA DA SUPERFICI DI VARI MATERIALI, COMPRENDENTE LE FASI DI COPRIRE DETTA SUPERFICIE CON UNA COMPOSIZIONE AVENTE PESO SPECIFICO SUPERIORE A QUELLO DELL'ACQUA E SUCCESSIVAMENTE ALLONTANARE L'ACQUA DALLA COMPOSIZIONE PER SFIORAMENTO, IN CUI SI UTILIZZA UNA COMPOSIZIONE COSTITUITA ESSENZIALMENTE DAI SEGUENTI COMPOSTI:

- UN ADDITIVO NON IONICO FLUORURATO COMPONENTE A) DI FORMULA $T-OR_f(CFY)-L$ (I)
- UN (PER)FLUOROPOLIETERE COMPONENTE B),

IN CUI IL RAPPORTO IN PESO (K) TRA LA PARTE (PER)FLUORURATA E LA PARTE L IDROGENATA DELL'ADDITIVO È COMPRESO TRA 1,50 E 4,00 E IL IL RAPPORTO K^1 TRA IL PESO MOLECOLARE MEDIO NUMERICO DELLA PARTE FLUOROPOLIETERICA $T-OR_f-$ DELL'ADDITIVO E IL PESO MOLECOLARE MEDIO NUMERICO DEL COMPONENTE B) MAGGIORE DI 1,60.

M. DISEGNO



Descrizione dell'invenzione industriale a nome:

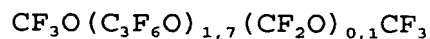
AUSIMONT S.p.A., di nazionalità italiana, con sede in Milano, piazzetta Maurilio Bossi, 3.

* * * * *

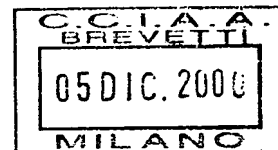
MI 2000A002625

La presente invenzione riguarda un metodo per la rimozione sostanzialmente completa dell'acqua da superfici di vari materiali. Il problema della rimozione dell'acqua da materiali lavorati è particolarmente sentito nel campo dell'industria elettronica, della meccanica fine e della finitura di metalli preziosi.

Sono note dalla domanda di brevetto EP 826.714 a nome della Richiedente miscele composte da un (per)fluoro polietere avente peso molecolare numerico medio compreso tra 300 e 1500 e da un additivo non ionico fluorurato che può avere entrambi i terminali di tipo ossietilienico o un terminale di tipo ossietilienico e l'altro fluorurato o perfluorurato; nella struttura dell'additivo il rapporto in peso (K) tra parte (per)-fluorurata e la parte idrogenata essendo compreso tra 1,50 e 3,50. Negli esempi si utilizza un additivo con terminale perfluorurato e come solvente perfluoropolietereo un composto di formula:



avente peso molecolare circa 450.



I risultati ottenuti negli esempi sono estremamente buoni ed efficaci nella rimozione di acqua da superfici di diversi

materiali. Tuttavia gli additivi con terminali perfluorurati sono ottenuti attraverso un processo particolarmente costoso.

Era sentita l'esigenza di avere a disposizione additivi con un terminale fluorurato in grado di fornire la stessa efficienza di rimozione di additivi con terminale perfluorurato. Infatti gli additivi con terminali fluorurati si possono produrre con un processo industriale avente rese superiori e quindi più vantaggioso da un punto di vista economico. La Richiedente ha verificato che ripetendo gli esempi di detta domanda di brevetto con additivi aventi un terminale fluorurato invece che perfluorurato, l'acqua dal substrato viene rimossa in maniera meno efficace che utilizzando il medesimo additivo avente il terminale perfluorurato. Si vedano gli esempi di confronto.

Vi era quindi l'esigenza di trovare composizioni, contenenti un solvente perfluoropolietereo e un additivo con un terminale fluorurato, tali che fosse possibile ottenere la rimozione dell'acqua dal substrato in maniera altrettanto efficace che utilizzando l'additivo con il terminale perfluorurato.

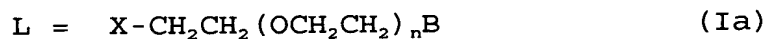
Costituisce un oggetto della presente invenzione un metodo per rimuovere acqua da superfici di vari materiali, comprendente le fasi di coprire detta superficie con una composizione avente peso specifico superiore a quello dell'acqua e successivamente allontanare l'acqua dalla composizione per

sfioramento, in cui si utilizza una composizione costituita essenzialmente dai seguenti componenti:

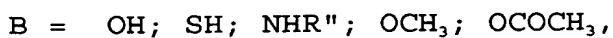
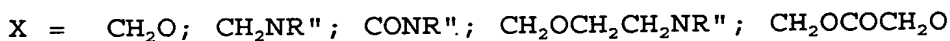
- A) un additivo non ionico a struttura fluoropolieterea con un terminale T fluorurato contenente un atomo di cloro, avente la seguente formula:



in cui



dove:



con $R'' = H$; alchile C_{1-3} ,

T è un radicale fluorurato scelto fra $ClCF_2CF(CF_3)-$, $CF_3CFC_1CF_2-$, $ClCF_2CF_2-$, $ClCF_2-$,



il radicale R_f essendo di tipo (per)fluoropolietereo;

essendo in detto additivo di formula (I):

- il peso molecolare medio numerico della parte fluoropolieterea $T-OR_f-$ compreso tra 400 e 2000,
- il rapporto in peso (K) tra la parte fluorurata e la parte L idrogenata dell'additivo è compreso tra 1,50 e 4,00; essendo il parametro n nella formula (Ia) tale da soddisfare detto rapporto;

- B) un perfluoropolietere avente peso molecolare numerico medio compreso tra 300 e 900,

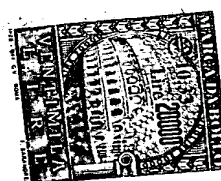
essendo il rapporto K^I tra il peso molecolare medio numerico della parte fluoropolieterea T-OR_f- dell'additivo e il peso molecolare medio numerico del componente B) maggiore di 1,60.

Il peso molecolare medio numerico della parte fluoroeterea T-OR_f- dei composti di formula (I) componente A) é preferibilmente compresa tra 500 e 1200, ancora più preferibilmente tra 600 e 1000.

Il perfluoropolietere componente B) ha peso molecolare numerico medio preferibilmente compreso tra 300 e 650.

Il radicale R_f di tipo (per)fluoropolietereo comprende preferibilmente unità ripetitive distribuite statisticamente lungo la catena del polimero scelte fra: (CF₂CF₂O), (CFYO) in cui Y è uguale a F o CF₃, (C₃F₆O); (CF₂(CF₂)_zO) in cui z è un intero uguale a 2 o 3; (CF₂CF(OR_f))O, (CF(OR_f))O in cui R_f è uguale a -CF₃, -C₂F₅, -C₃F₇; CR₄R₅CF₂CF₂O dove R₄ ed R₅ sono uguali o diversi tra di loro e scelti fra Cl o perfluoroalchile, ad esempio aventi 1-4 atomi di C.

Se il rapporto K^I é inferiore o uguale a 1,60 (si vedano gli esempi di confronto) la composizione contenente l'additivo non risulta efficace nella rimozione sostanzialmente completa dell'acqua. Questo non era desumibile da EP 826.714; infatti negli esempi di questa domanda di brevetto il rapporto K^I calcolato tra il peso molecolare della parte fluorurata dell'additivo utilizzato e il peso molecolare del componente B) é di 1,46 e pertanto inferiore al limite che la Richiedente ha ora

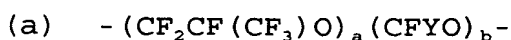


trovato per l'utilizzo secondo il metodo della presente invenzione degli additivi componente A) avente un terminale fluorurato contenente un atomo di cloro.

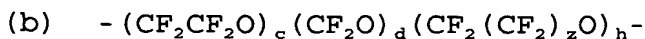
Per ottenere una composizione da utilizzare nel metodo secondo la presente invenzione occorre che sia inoltre soddisfatto secondo i limiti sopra stabiliti il rapporto K tra la parte fluorurata e la parte idrogenata dell'additivo. Se detto rapporto è inferiore a 1,50, l'additivo tende ad essere idro-solubile e quindi estratto dalla fase acquosa.

Se il rapporto K è invece superiore a 4,00 l'additivo non è efficace nella rimozione sostanziale dell'acqua dal substrato.

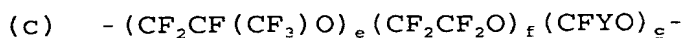
In particolare si possono citare come preferiti i seguenti R_f (per)fluoropolieterei comprendenti le seguenti unità ripetitive:



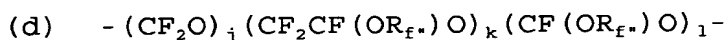
dove Y è F o CF_3 ; a e b sono numeri tali che il peso molecolare è compreso nell'intervallo sopra indicato; a/b è compreso tra 10 e 100;



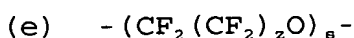
dove c, d ed h sono numeri tali che il peso molecolare è compreso nell'intervallo sopra indicato; c/d è compreso tra 0,1 e 10; $h/(c+d)$ è compreso tra 0 e 0,05, z ha il valore sopra indicato, h potendo anche essere uguale a 0;



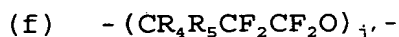
dove Y è F o CF_3 ; e, f, g sono numeri tali che il peso molecolare è compreso nell'intervallo sopra indicato; $e/(f+g)$ è compreso tra 0,1 e 10, f/g è compreso tra 2 e 10;



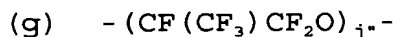
dove: $R_{f'}$ è $-\text{CF}_3$, $-\text{C}_2\text{F}_5$, $-\text{C}_3\text{F}_7$; j, k, l sono numeri tali che il peso molecolare è compreso nell'intervallo sopra indicato; $k+l$ e $j+k+l$ sono almeno pari a 2, $k/(j+l)$ è compreso tra 0,01 e 1000, l/j è compreso tra 0,01 e 100;



dove s è un intero tale da dare il peso molecolare sopra indicato, z ha il significato già definito;



dove R_4 ed R_5 sono uguali o diversi tra di loro e scelti fra H, Cl o perfluoroalchile, ad esempio a 1-4 atomi di C, j' essendo un intero tale che il peso molecolare sia quello indicato sopra;



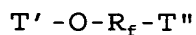
j'' essendo un intero tale da dare il peso molecolare sopra indicato.

Queste strutture comprendenti le unità ripetitive indicate e i metodi per la loro preparazione sono descritti nei brevetti GB 1.104.482, USP 3.242.218, USP 3.665.041, USP 3.715.378, USP 3.665.041, EP 148.482, USP 4.523.039,

USP 5.144.092, e per i derivati funzionali si veda USP 3.810.874. Tutti questi brevetti sono incorporati integralmente per riferimento.

Il valore di K^1 preferibilmente é maggiore di 2,00 e ancor più preferibilmente compreso tra 2,00 e 3,00.

Il perfluoropolietere componente B) ha preferibilmente la seguente struttura:



dove:

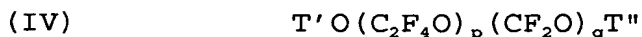
R_f ha il significato sopra indicato;

T' e T'' , uguali o diversi, sono scelti fra $-CF_3$, $-C_2F_5$, $-C_3F_7$.

Strutture particolarmente preferite sono le seguenti:



in cui $Y = F$ o CF_3 , a e b sono numeri tali che il peso molecolare sia all'interno dell'intervallo indicato con a/b compreso tra 1 e 40; T' e T'' sono come sopra definiti.



in cui p e q sono numeri tali che il peso molecolare sia all'interno dell'intervallo indicato con p/q compreso tra 0,6 e 1,2; T' e T'' sono come sopra definiti.



in cui s è un numero tale che il peso molecolare sia all'interno dell'intervallo indicato; T' e T'' sono come so-

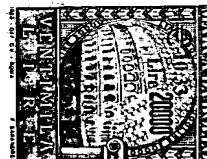
pra definiti.

L'estrema efficacia delle composizioni dell'invenzione contenenti il perfluoropolietere componente B) e l'additivo non ionico fluorurato componente A) consente di utilizzare quantità di additivo ridotte, generalmente inferiori o uguali allo 0,1% in peso, preferibilmente inferiori allo 0,05% rispetto al peso totale della composizione.

Gli additivi A) della presente invenzione, e le composizioni contenenti gli additivi A) e il componente B) sono prodotti nuovi e permettono di ottenere i risultati sopra descritti quando vengono utilizzati nella rimozione di acqua dal substrato. Essi permettono di ottenere il risultato inaspettato di avere una rimozione completa o sostanzialmente completa dell'acqua dal substrato. Le composizioni dell'invenzione sono facilmente eliminabili dal substrato senza lasciare alcun residuo utilizzando i metodi convenzionali impiegati per i substrati (semiconduttori).

Per preparare gli additivi monofunzionali avente un terminale COF si possono utilizzare i brevetti sopra indicati, per esempio partendo da un (per)fluoropolietere monofunzionale, cioè avente terminali -COF, seguendo l'insegnamento di USP 3.810.874, qui incorporato integralmente per riferimento.

Ad esempio per preparare additivi in cui $X = CH_2O$ e $B = OH$ si parte dal prodotto avente un terminale -COF. Il gruppo -COF viene ridotto con idruri metallici a dare il derivato



alcolico $\text{-CH}_2\text{OH}$, che per trattamento con una mole di ossido di etilene fornisce il prodotto di monoaddizione $\text{-CH}_2\text{O-CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. Si prepara il tosil derivato corrispondente per reazione con il cloruro dell'acido paratoluensolfonico. Il tosil derivato viene quindi fatto reagire con un largo eccesso di un polietilenglicole in presenza di terbutilato di potassio. Quando X assume gli altri valori sopra indicati, si segue l'insegnamento di USP 3.810.874 citato sopra.

I seguenti esempi sono a scopo illustrativo e non limitano l'ambito della presente invenzione.

Parte Sperimentale

I solventi perfluoropolieterei B) usati sono disponibili commercialmente e si differenziano per il peso molecolare medio numerico, e conseguentemente hanno punto di ebollizione e viscosità diversi.

La rimozione d'acqua è stata misurata secondo il seguente metodo:

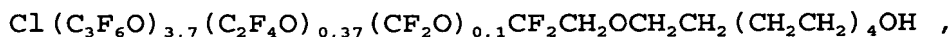
si deposita una goccia d'acqua distillata (circa 0,1 ml) su una superficie piana di un cristallizzatore in vetro con area di base di circa 10 cm^2 . Quindi si aggiungono lungo le pareti fino a copertura della goccia alcuni ml della soluzione in esame contenente lo 0,03% in peso di additivo e si osserva dopo 30" come si è verificata la rimozione dell'acqua dalla superficie piana del cristallizzatore. I punteggi attribuiti corrispondono ai seguenti casi:

- 1 Rimozione completa
- 2 Residuo della goccia <10%
- 3 Residuo della goccia >10%
- 4 Nessuna rimozione

Sono considerati accettabili i valori 1 e 2 (rimozione sostanzialmente completa).

ESEMPIO 1

Sintesi di un additivo di formula



preparazione della formulazione e relativa valutazione con il test sopra descritto

In un reattore incamiciato a più colli, munito di termocoppia, agitatore meccanico e ricadere, contenente 160 g di soluzione acquosa di NaOH al 50% e 95 g (0,5 mole) di cloruro dell'acido paratoluensolfonico sciolto in 400 ml di CH_2Cl_2 , si gocciolano 370 g di $\text{Cl}(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_{3,7}(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_{0,37}(\text{CF}_2\text{O})_{0,1}\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (0,45 moli). Si lascia a temperatura ambiente per otto ore sotto vigorosa agitazione e dopo aver addizionato 1 l di acqua si lascia sotto agitazione per altre 4 ore.

Si porta a neutralità con acido cloridrico e si separa la fase organica. Dopo distillazione del solvente si ottengono 405 g di un liquido limpido corrispondente al tosil derivato. Il composto viene caratterizzato per IR, ^{19}F NMR e H NMR.

In un reattore incamiciato a più colli, munito di termocoppia, agitatore meccanico e ricadere, contenente 18 g (0,16

moli) di potassioterbutilato e 194 g (1 mole) di tetraetilen-
glicole si gocciolano alla temperatura di 60°C in 4 ore 145 g
(0,15 moli) del tosil derivato sopra preparato. Quindi si aci-
difica con acido cloridrico diluito e si separa la
fase organica. Si effettua un secondo lavaggio con 200
ml di acido cloridrico al 5% e la fase organica por-
tata a secchezza risulta essere costituita da 131 g di

$$\text{Cl}(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_{3,7}(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_{0,37}(\text{CF}_2\text{O})_{0,1}\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_4\text{OH}$$

Il composto viene caratterizzato per IR, ^{19}F NMR e H NMR.

Il valore di K calcolato é 3.

Preparazione della formulazione

Si prepara una composizione in cui come componente B) é
il composto $\text{CF}_3\text{O}(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_1(\text{CF}_2\text{O})_{0,1}\text{CF}_3$ avente punto di ebollizione
di 55-60°C contenente 300 ppm dell'additivo sopra preparato.
Il valore di K^{I} calcolato é di 2,3.

La composizione viene testata secondo il metodo sopra
descritto e il punteggio assegnato è 1 (rimozione totale del-
l'acqua).

ESEMPIO 2

Preparazione di una composizione come nell'esempio 1 ma con il
componente B) avente peso molecolare maggiore, e valutazione
con il test sopra descritto

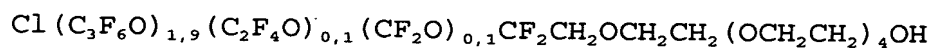
Viene preparata una composizione costituita da
 $\text{CF}_3\text{O}(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_{1,7}(\text{CF}_2\text{O})_{0,1}\text{CF}_3$
avente punto di ebollizione 90-92°C,
contenente 300 ppm dell'additivo sintetizzato nell'esempio 1.

Il valore di K^I é di 1,7.

La composizione viene testata secondo il metodo generale sopra descritto. Il punteggio attribuito é in questo caso 2.

ESEMPIO 3 (confronto)

Sintesi dell'additivo di formula



preparazione della formulazione come nell'esempio 1 e relativa valutazione con il test sopra descritto

In un reattore incamiciato a più colli, munito di termocoppia, agitatore meccanico e ricadere, contenente 160 g di soluzione acquosa di NaOH al 50% e 95 g (0,5 moli) di cloruro dell'acido paratoluensolfonico sciolto in 400 ml di CH_2Cl_2 si gocciolano 221 g (0,45 moli) del composto $\text{Cl}(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_{1,9}(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_{0,1}(\text{CF}_2\text{O})_{0,1}\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

Si lascia a temperatura ambiente per otto ore sotto vigorosa agitazione; si aggiunge 1 litro di acqua si lascia sotto agitazione per altre 4 ore.

Si porta a neutralità con acido cloridrico e si separa la fase organica. Dopo distillazione del solvente si ottengono 252 g di un liquido limpido corrispondente al tosil derivato. Il composto viene caratterizzato per IR, ^{19}F NMR e ^1H NMR.

In un reattore incamiciato a più colli, munito di termocoppia, agitatore meccanico e ricadere, contenente 18 g (0,16 moli) di potassioterbutilato e 194 g (1 mole) di tetraetilen-glicole si gocciolano a 60°C in 4 ore 97 g (0,15 moli) del



tosil derivato sopra preparato. Quindi si acidifica con acido cloridrico diluito e si separa la fase organica.

Si effettua un secondo lavaggio con 200 ml di acido cloridrico al 5% la fase organica portata a secchezza risulta essere costituita da 91 g del composto $\text{Cl}(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_{1,9}(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_{0,1}(\text{CF}_2\text{O})_{0,1}\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_4\text{OH}$

Il composto viene caratterizzato per IR, ^{19}F NMR e ^1H NMR. Il valore di K è 1,66.

Viene preparata una composizione costituita da $\text{CF}_3\text{O}(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_1(\text{CF}_2\text{O})_{0,1}\text{CF}_3$ contenente 300 ppm dell'additivo sopra preparato. Il valore di K^I è di 1,27, pertanto inferiore al limite di 1,60.

La composizione viene testata secondo il metodo sopra descritto. Si osserva che l'acqua non viene rimossa (punteggio: 4).

ESEMPIO 4 (confronto)

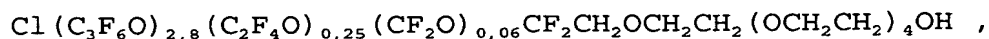
Preparazione di una composizione contenente l'additivo dell'esempio 3 ma con il componente B) dell'esempio 2, e valutazione secondo il metodo sopra descritto

Viene preparata una composizione costituita da $\text{CF}_3\text{O}(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_{1,7}(\text{CF}_2\text{O})_0\text{CF}_3$ contenente 300 ppm dell'additivo dell'esempio 3. Il valore di K^I è di 0,94.

La composizione non è in grado di rimuovere la goccia d'acqua. Il punteggio assegnato è come quello dell'esempio 3 di confronto.

ESEMPIO 5 (confronto)

Sintesi dell'additivo di formula



preparazione della relativa composizione con il componente B) perfluoropolietere utilizzato nell'esempio 2 e valutazione dell'efficacia della composizione con il test sopra descritto

In un reattore incamiciato a più colli, munito di termocoppia, agitatore meccanico e ricadere, contenente 160 g di soluzione acquosa di NaOH al 50% e 95 g (0,5 moli) di cloruro dell'acido paratoluensolfonico sciolto in 400 ml di CH_2Cl_2 si gocciolano 295 g di $\text{Cl}(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_{2,8}(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_{0,25}(\text{CF}_2\text{O})_{0,06}\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (0,45 moli). Si lascia a temperatura ambiente per otto ore sotto vigorosa agitazione. Si aggiunge 1 litro di acqua e si lascia sotto agitazione per altre 4 ore.

Si porta a neutralità con acido cloridrico e si separa la fase organica. Dopo distillazione del solvente si ottengono 340 g di tosil derivato, che si presenta come un liquido limpido, caratterizzato per IR, ^{19}F NMR e H NMR.

In un reattore incamiciato a più colli, munito di termocoppia, agitatore meccanico e ricadere, contenente 18 g (0,16 moli) di potassioterbutilato e 194 g (1 mole) di tetraetilen-glicole si gocciolano a 60°C in 4 ore 122 g (0,15 moli) del tosil derivato sopra preparato. Quindi si acidifica con acido cloridrico diluito e si separa la fase organica. Dopo un secondo lavaggio con 200 ml di acido cloridrico al 5% si porta a

secchezza la fase organica e si recuperano 117 g di
 $\text{Cl}(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_{2,8}(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_{0,25}(\text{CF}_2\text{O})_{0,06}\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_4\text{OH}$.

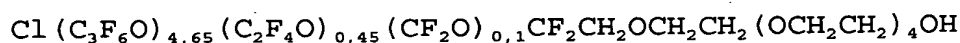
Il composto viene caratterizzato per IR, ^{19}F NMR e H NMR. Il valore di K é di 2,32.

Viene preparata una composizione costituita da $\text{CF}_3\text{O}(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_{1,7}(\text{CF}_2\text{O})_{0,1}\text{CF}_3$ e contenente 300 ppm dell'additivo preparato come sopra. Il valore di K^I é di 1,31.

Nel test di rimozione della goccia d'acqua si ottiene lo stesso risultato come con le composizioni dei precedenti esempi di confronto.

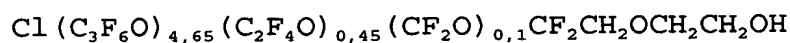
ESEMPIO 6

Sintesi dell'additivo di formula:



e preparazione della composizione con il componente B) dell'esempio 2 e relativa valutazione con il test di rimozione della goccia d'acqua

In un reattore incamiciato a più colli, munito di termocoppia, agitatore meccanico e ricadere, contenente 160 g di soluzione acquosa di NaOH al 50% e 95 g (0,5 moli) di cloruro dell'acido paratoluensolfonico sciolto in 400 ml di CH_2Cl_2 si gocciolano 445 g del seguente composto:



corrispondenti a 0,45 moli.

Si lascia a temperatura ambiente per otto ore sotto vigorosa agitazione. Si aggiunge 1 l di acqua e si lascia sotto agita-

zione per altre 4 ore.

Si porta a neutralità con acido cloridrico e si separa la fase organica. Dopo distillazione del solvente si ottengono 475 g di tosil derivato, che si presenta come un liquido limpido, caratterizzato per IR, ^{19}F NMR e H NMR.

In un reattore incamiciato a più colli, munito di termocoppia, agitatore meccanico e ricadere, contenente 18 g (0,16 moli) di potassioterbutilato e 194 g (1 mole) di tetraetilen-glicol si gocciolano a 60°C in 4 ore 172 g (0,15 moli) del tosil derivato sopra preparato. Quindi si acidifica con acido cloridrico diluito e si separa la fase organica. Dopo un secondo lavaggio con 200 ml di acido cloridrico al 5% si porta a secchezza la fase organica e si recuperano 166 g di $\text{Cl}(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_{4,65}(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_{0,45}(\text{CF}_2\text{O})_{0,1}\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_4\text{OH}$. Il composto viene caratterizzato per IR, ^{19}F NMR e H NMR. Il valore di K è di 3,7.

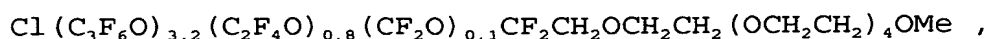
Si prepara una composizione costituita come componente B) da $\text{CF}_3\text{O}(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_{1,7}(\text{CF}_2\text{O})_{0,1}\text{CF}_3$ e contenente 300 ppm dell'additivo sopra preparato. Il valore di K^1 è 2.

La composizione valutata nel test sopra descritto si dimostra in grado di rimuovere completamente la goccia d'acqua (punteggio: 1).



ESEMPIO 7

Sintesi di un additivo di formula:

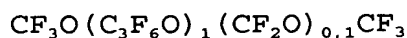


preparazione della composizione con il perfluoropolietere componente B) dell'esempio 1 e relativa valutazione con il test di rimozione della goccia d'acqua

In un reattore incamiciato a più colli, munito di termocoppia, agitatore meccanico e ricadere, contenente 50 g (0,05 moli) di $\text{Cl}(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_{3,2}(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_{0,8}(\text{CF}_2\text{O})_{0,1}\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_4\text{OH}$ si aggiungono 6,7 g (0,06 moli) di potassio terbutilato e si lascia sotto vigorosa agitazione fino a completa reazione del solido. Quindi si allontana per distillazione l'alcol terbutilico sviluppatosi, si gocciolano 11,4 g (0,08 moli) di ioduro di metile e si lascia sotto agitazione per 3 ore.

Si aggiungono 350 ml di acqua, si separano le fasi e la fase organica portata a secchezza è costituita da 49 g di $\text{Cl}(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_{3,7}(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_{0,37}(\text{CF}_2\text{O})_{0,1}\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_4\text{OMe}$. Il composto viene caratterizzato per IR, ^{19}F NMR e ^1H NMR. Il valore di K è di 2,8.

Si prepara una composizione costituita da



contenente 300 ppm dell'additivo sopra preparato. Il valore di K^I è di 2,3.

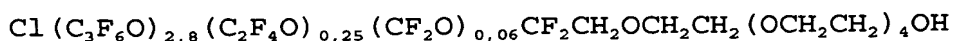
La composizione valutata nel test sopra descritto si dimostra in grado di rimuovere completamente la goccia d'acqua

(punteggio: 1).

ESEMPIO 8

Preparazione di una composizione contenente l'additivo dell'esempio 5 di confronto con il perfluoropolietere componente B) dell'esempio 1, e relativa valutazione nel test di rimozione della goccia d'acqua

Viene preparata una composizione in cui il componente B) é il perfluoropolietere $\text{CF}_3\text{O}(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_1(\text{CF}_2\text{O})_{0,1}\text{CF}_3$, contenente 300 ppm del tensioattivo fluorurato non ionico:



Il valore di K^I é di 1,78.

Nel test di rimozione della goccia d'acqua alla composizione viene attribuito il punteggio 2.

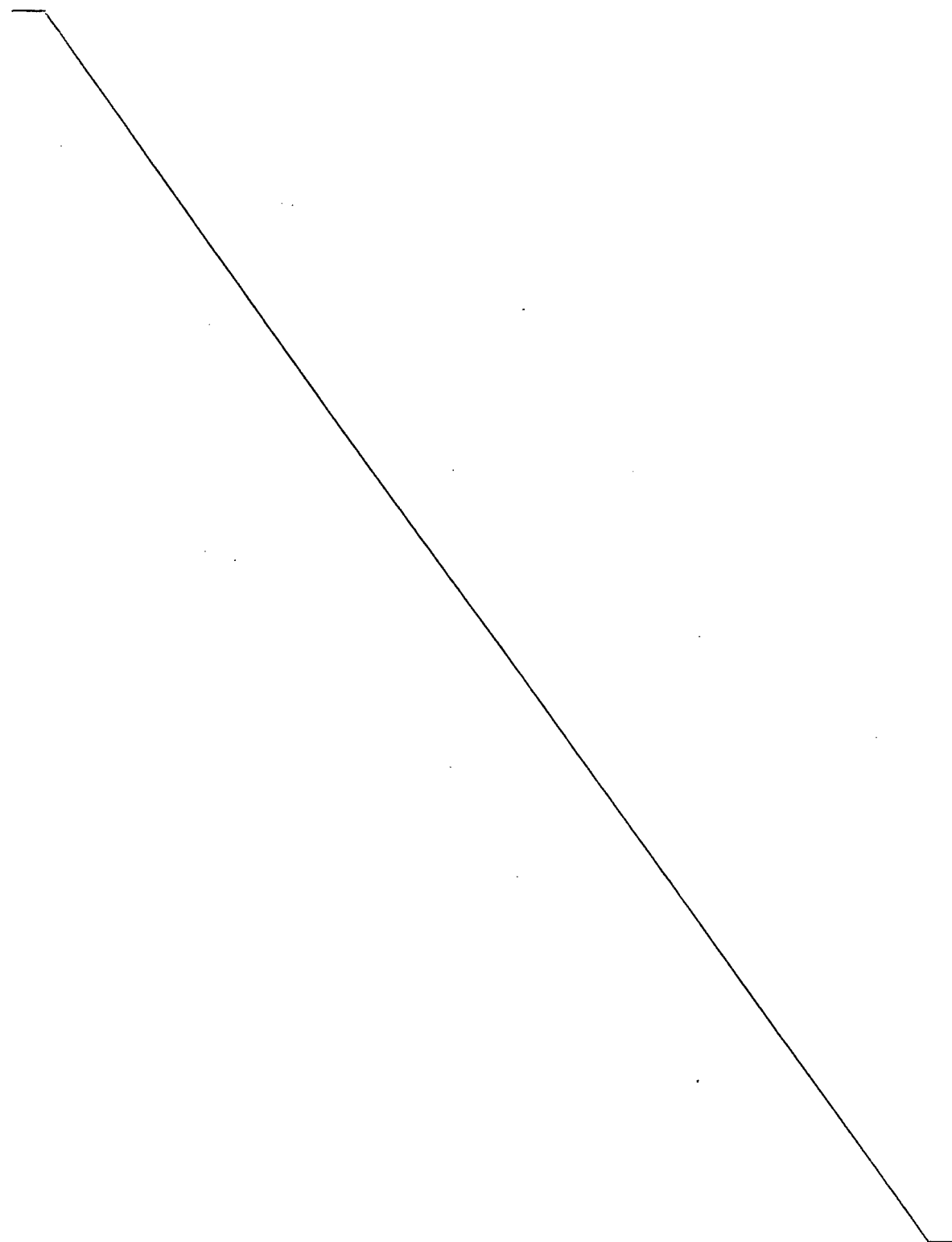
ESEMPIO 9 (confronto)

E' stato ripetuto l'esempio 8 del brevetto EP 826.714 in cui l'additivo ha terminale perfluorurato $T = \text{CF}_3$, $K^I = 1,12$, $K = 2,2$.

Nel test di rimozione della goccia d'acqua alla composizione viene attribuito il punteggio 1.

Dal confronto tra l'esempio 9 di confronto e gli esempi 3, 4 e 5 di confronto in cui viene utilizzato un additivo con un terminale contenente un atomo di cloro, si vede che operando con valori di K^I inferiori ai limiti della presente invenzione con il terminale fluorurato si ottiene la rimozione completa dell'acqua dal substrato, mentre operando con un addi-

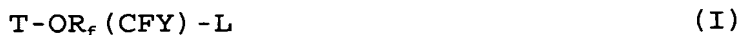
tivo avente un atomo di cloro nel terminale la composizione
risulta inefficace nella rimozione dell'acqua dal substrato.



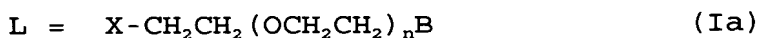
RIVENDICAZIONI

1. Metodo per rimuovere acqua da superfici di vari materiali, comprendente le fasi di coprire detta superficie con una composizione avente peso specifico superiore a quello dell'acqua e successivamente allontanare l'acqua dalla composizione per sfioramento, in cui si utilizza una composizione costituita essenzialmente dai seguenti componenti:

A) un additivo non ionico a struttura fluoropolieterea con un terminale T fluorurato contenente un atomo di cloro, avente la seguente formula:



in cui



dove:



con $R'' = H$; alchile C_{1-3} ,

T è un radicale fluorurato scelto fra $ClCF_2CF(CF_3)-$, CF_3CFCF_2- , $ClCF_2CF_2-$, $ClCF_2-$,



il radicale R_f essendo di tipo (per)fluoropolietereo

essendo in detto additivo di formula (I):

- il peso molecolare medio numerico della par-

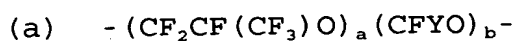


te fluoroeterea T-OR_f- compreso tra 400 e 2000,
 - il rapporto in peso (K) tra la parte fluorurata e la parte L idrogenata dell'additivo è compreso tra 1,50 e 4,00; essendo il parametro n nella formula (Ia) tale da soddisfare detto rapporto;

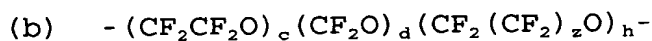
- B) un perfluoropolietere avente peso molecolare numerico medio compreso tra 300 e 900, essendo il rapporto K^I tra il peso molecolare medio numerico della parte fluoropolieterea T-OR_f- dell'additivo e il peso molecolare medio numerico del componente B) maggiore di 1,60.
2. Metodo secondo la rivendicazione 1 in cui il peso molecolare medio numerico della parte fluoroeterea T-OR_f- dei composti di formula (I) componente A) é preferibilmente compresa tra 500 e 1200, ancora più preferibilmente tra 600 e 1000.
 3. Metodo secondo le rivendicazioni 1-2 in cui il perfluoropolietere componente B) ha peso molecolare numerico medio compreso tra 300 e 650.
 4. Metodo secondo le rivendicazioni 1-3 in cui il radicale R_f di tipo fluoropolietereo comprende preferibilmente unità ripetitive distribuite statisticamente lungo la catena del polimero scelte fra: (CF₂CF₂O), (CF₂YO) in cui Y è uguale a F o CF₃, (C₃F₆O); (CF₂(CF₂)_zO) in cui z è un

intero uguale a 2 o 3; $(CF_2CF(OR_f)O)$, $(CF(OR_f)O)$ in cui R_f è uguale a $-CF_3$, $-C_2F_5$, $-C_3F_7$; $CR_4R_5CF_2CF_2O$ dove R_4 ed R_5 sono uguali o diversi tra di loro e scelti fra Cl o perfluoroalchile, preferibilmente aventi 1-4 atomi di C.

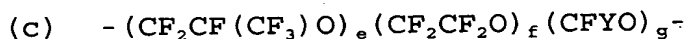
5. Metodo secondo la rivendicazione 4 in cui il gruppo R_f comprende le seguenti unità ripetitive:



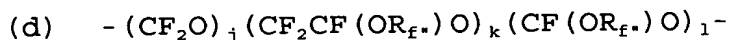
dove Y è F o CF_3 ; a e b sono numeri tali che il peso molecolare è compreso nell'intervallo sopra indicato; a/b è compreso tra 10 e 100;



dove c, d ed h sono numeri tali che il peso molecolare è compreso nell'intervallo sopra indicato; c/d è compreso tra 0,1 e 10; h/(c+d) è compreso tra 0 e 0,05, z ha il valore sopra indicato, h potendo anche essere uguale a 0;



dove Y è F o CF_3 ; e, f, g sono numeri tali che il peso molecolare è compreso nell'intervallo sopra indicato; e/(f+g) è compreso tra 0,1 e 10, f/g è compreso tra 2 e 10;



dove: R_f è $-CF_3$, $-C_2F_5$, $-C_3F_7$; j, k, l sono numeri tali che il peso molecolare è compreso nell'intervallo

sopra indicato; $k+1$ e $j+k+1$ sono almeno pari a 2,
 $k/(j+1)$ è compreso tra 0,01 e 1000, $1/j$ è compreso
 tra 0,01 e 100;

(e) $-(CF_2(CF_2)_zO)_s-$

dove s è un intero tale da dare il peso molecolare
 sopra indicato, z ha il significato già defi-
 nito;

(f) $-(CR_4R_5CF_2CF_2O)_{j'}-$

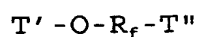
dove R_4 ed R_5 sono uguali o diversi tra di loro e
 scelti fra H, Cl o perfluoroalchile a 1-4 atomi di
 C, j' essendo un intero tale che il peso molecolare
 sia quello indicato sopra;

(g) $-(CF(CF_3)CF_2O)_{j''}-$

j'' essendo un intero tale da dare il peso molecolare
 sopra indicato.

6. Metodo secondo le rivendicazioni 1-5 in cui il valore di
 K^I è maggiore di 2,00 e preferibilmente compreso tra 2,00
 e 3,00.

7. Metodo secondo le rivendicazioni 1-6 in cui il perfluoro-
 polietere componente B) ha preferibilmente la seguente
 struttura:



dove:

R_f ha il significato sopra indicato;

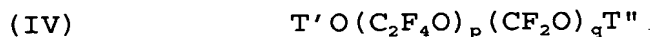
T' e T'' , uguali o diversi, sono scelti fra $-CF_3$, $-C_2F_5$,

-C₃F₇.

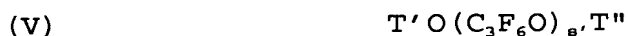
8. Metodo secondo la rivendicazione 7, in cui il perfluoropolietere componente B) ha una struttura scelta tra le seguenti:



in cui Y = F o CF₃, a" e b" sono numeri tali che il peso molecolare sia all'interno dell'intervallo indicato con a"/b" compreso tra 1 e 40; T' e T" sono come sopra definiti.



in cui p e q sono numeri tali che il peso molecolare sia all'interno dell'intervallo indicato con p/q compreso tra 0,6 e 1,2; T' e T" sono come sopra definiti.



in cui s' è un numero tale che il peso molecolare sia all'interno dell'intervallo indicato; T' e T" sono come sopra definiti.

9. Metodo secondo le rivendicazioni 1-8, in cui la quantità di additivo A) nelle composizioni é inferiore o uguale a 0,1% in peso, preferibilmente inferiore allo 0,05% rispetto al peso sul totale della composizione.

10. Composizione secondo le rivendicazioni 1-9.

11. Additivo non ionico a struttura fluoropolieterea secondo



le rivendicazioni 1-9.

Milano, 5 DIC 2000

p. AUSIMONT S.p.A.

SAMA PATENTS

(Daniele Sama)

